

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)	
)	
Laurent RAMOS et al.)	
)	
Application No.: New U.S. Patent Application)	Group Art Unit: Unassigned
)	
Filed: March 29, 2004)	Examiner: Unassigned
)	
For: PARA-PHENYLENEDIAMINE)	
DERIVATIVES CONTAINING A)	
DISUBSTITUTED PYRROLIDINYL)	
GROUP BEARING A CATIONIC)	
RADICAL, AND USE OF THE)	
SAME FOR DYEING KERATIN)	
FIBERS)	

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 03 03873, filed March 28, 2003, for the above identified United States Patent Application.

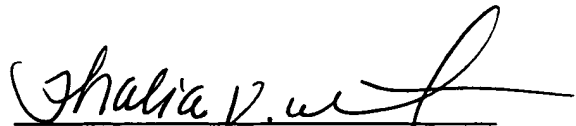
In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 03 03873.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:



Thalia V. Warnement
Reg. No. 39,064

Dated: March 29, 2004

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 28 MARS 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0303873 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 28 MARS 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL Murielle FEVRIER - D.I.P.I 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY cedex France	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA03102/MF			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle disubstitué et porteur d'un radical cationique et utilisation de ces dérivés pour la coloration de fibres kératiniques			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.84.50	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 28 MARS 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0303873 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			OA03102/MF		
6 MANDATAIRE					
Nom			FEVRIER		
Prénom			Murielle		
Cabinet ou Société			L'ORÉAL		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle			
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01.47.56.84.50		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01.47.56.73.88		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Murielle FEVRIER 28 Mars 2003				VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**DERIVES DE PARAPHÉNYLENE-DIAMINE A GROUPEMENT
PYRROLIDINYLE DISUBSTITUES ET PORTEUR D'UN RADICAL CATIONIQUE ET
UTILISATION DE CES DERIVES POUR LA COLORATION DE FIBRES
KERATINIQUES**

5 L'invention a pour objet de nouveaux dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle disubstitué et porteur d'un radical cationique, les compositions tinctoriales les contenant ainsi que le procédé de teinture de fibres kératiniques à partir de ces compositions.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou para-phénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidine, des dérivés de pyrimidines, des dérivés de pyridine, des dérivés de 5,6-dihydroxyindole, des dérivés de 5,6-
15 dihydroxyindoline appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-hydroxyphénols et certains composés hétérocycliques tels que par exemple des dérivés de pyrazolo[1,5-b]-1,2,4,-triazoles, des dérivés de pyrazolo[3,2-c]-1,2,4,-triazoles, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidines, des dérivés
25 de pyridine, des dérivés de pyrazol-5-one, des dérivés d'indoline et des dérivés d'indole.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans

l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine. Ils doivent également présenter une bonne stabilité chimique dans les formulations. Ils doivent présenter un bon profil toxicologique.

10 Dans le domaine de la coloration capillaire, la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine sont des bases d'oxydation largement utilisées. Elles permettent d'obtenir avec des coupleurs d'oxydation des nuances variées.

15 Cependant, il existe un besoin de découvrir de nouvelles bases d'oxydation présentant un meilleur profil toxicologique que la para-phénylènediamine et la para-toluènediamine, tout en permettant de conférer aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité aux agents extérieurs

20 Il est déjà connu d'utiliser des dérivés de paraphénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinique comme base d'oxydation pour la coloration de fibres kératiniques afin de remplacer la para-phénylènediamine. Par exemple, le brevet US 5,851,237 décrit l'utilisation de dérivés 1-(4-aminophényl)pyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique. Le brevet US 5,993,491 propose l'utilisation de dérivés de N-(4-aminophényl)-2-hydroxyméthylpyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique et sur l'hétérocycle pyrrolidinique en position 4 par un radical hydroxy.

25 La demande de brevet JP 11-158048 propose des compositions contenant au moins un composé choisi parmi des dérivés de para-phénylènediamine éventuellement substitués sur le noyau benzénique et dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle de 5 à 7 chaînons carbonés.

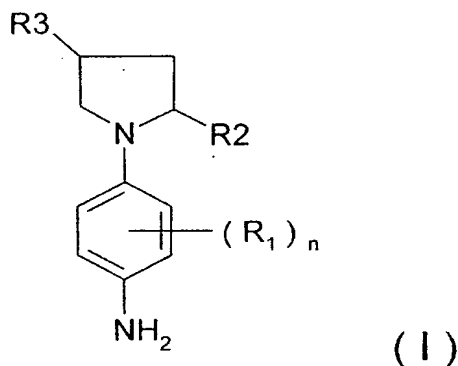
30 La demande de brevet WO-02/45675 décrit des composés paraphénylènediamine dont un des groupes amino forme un cycle pyrrolidinique substitué en position 3 par un radical alkylammonium.

Cependant, ces composés ne permettent pas de conférer aux cheveux une coloration de qualité équivalente à celle obtenue avec la para-phénylènediamine ou avec la para-toluènediamine du fait d'un manque d'intensité et d'uniformité de la couleur.

5 Le but de la présente invention est de développer de nouvelles compositions tinctoriales ne présentant pas les inconvénients des bases d'oxydation de la technique antérieure. En particulier, le but de l'invention est de fournir de nouvelles bases d'oxydation présentant à la fois un bon profil toxicologique et des propriétés
10 telles que les compositions tinctoriales les contenant ne dégradent pas les fibres kératiniques tout en étant capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, peu sélectives et particulièrement résistantes.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet des dérivés de formule (I)

15



dans laquelle

- n est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2
20 alors les radicaux R_1 peuvent être identiques ou différents,
- R_1 représente un atome d'halogène ; un radical onium Z ; une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_8 , aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, pouvant contenir un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre ou un groupement SO_2 , la chaîne hydrocarbonée pouvant être substituée par un radical hydroxyle, un radical
25 alkyl(C_1 - C_4)oxy, un radical amino ou un radical mono ou dialkyl(C_1 - C_4)amino; le

radical R_1 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso,

- R_2 représente un radical onium Z ; un radical carboxyle, un radical alkyl(C_1 - C_4)carboxyle, un radical carbamoyle, un radical (alkyl ou dialkyl)(C_1 - C_4) carbamoyle, un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical alkyle en C_1 - C_6 pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alkyl(C_1 - C_4)oxy, amino, mono- ou di-alkyl(C_1 - C_4)amino, thiol, alkyl(C_1 - C_4)sulfonique ou halogène, un radical alkyle en C_1 - C_6 pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux carboxylique, alkyl(C_1 - C_4)carbonyle, alkyl(C_1 - C_4)oxycarbonyle, carbamoyle, mono- ou di-alkyl(C_1 - C_4)carbamoyle ; un ou plusieurs hétérocycliques azoté, oxygéné et/ou soufré, saturé et/ou insaturé à 4, 5, 6 ou 7 atomes
- R_3 représente un radical onium Z ; un atome d'hydrogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyl(C_1 - C_4)oxy ; un radical amino ; un radical mono- ou di-alkyl(C_1 - C_4)amino ; un radical thiol, un radical carboxyle ; un radical alkyl(C_1 - C_4)carboxyle ; un radical carbamoyle ; un radical (alkyl ou dialkyl)(C_1 - C_4) carbamoyle ; un radical alkyle en C_1 - C_6 ; un radical alkyle en C_1 - C_6 pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alkyl(C_1 - C_4)oxy, amino, mono- ou di-alkyl(C_1 - C_4)amino, thiol, alkyl(C_1 - C_4)sulfonique ou halogène ; un radical alkyle en C_1 - C_6 pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux carboxylique, alkyl(C_1 - C_6)carbonyle, alkyl(C_1 - C_6)oxycarbonyle, carbamoyle, mono- ou di-alkyl(C_1 - C_6)carbamoyle, par un ou plusieurs hétérocycliques azoté, oxygéné et/ou soufré, saturé et/ou insaturé à 4, 5, 6 ou 7 atomes ; un ou plusieurs radicaux hétérocycliques azoté, oxygéné et/ou soufré, saturé et/ou insaturé à 4, 5, 6 ou 7 atomes

avec la condition qu'au moins un des groupes R_2 et R_3 représente un radical Z.

L'invention a aussi pour objet, les composés nitro intermédiaires de la synthèse des dérivés de formule (I).

Un autre objet de l'invention est une composition tinctoriale contenant au moins un dérivé de paraphénylènediamine de formule (I) à titre de base d'oxydation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de cette composition pour la teinture de fibres kératiniques et le procédé de teinture de fibres kératiniques, en

particuliers les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre de la composition de la présente invention.

La composition de la présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration de fibres kératiniques chromatique, puissante, peu sélective et tenace.

5 Dans le cadre de l'invention, une chaîne hydrocarbonée aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée pouvant contenir des insaturations du type alcène ou alcyne. Une chaîne hydrocarbonée alicyclique est une chaîne ramifiée saturée ou insaturée ne contenant pas de structure cyclique aromatique.

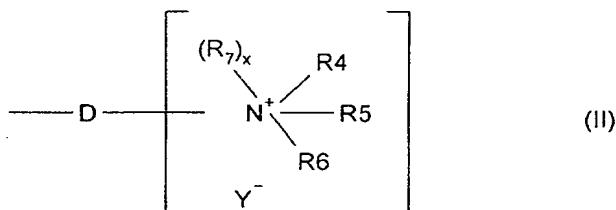
On entend par le terme "onium" un radical quaternaire d'une base azotée.

10 Lorsque n est égal à 0 alors le cycle aromatique est uniquement substitué par les groupes amino en para l'un de l'autre.

Lorsque n est différent de 0, R₁ peut être par exemple un atome de chlore, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 15 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 1-amino-2-hydroxyéthyle, 1,2-diaminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, 2-hydroxyéthoxy.

Selon un mode de réalisation particulier, R₁ est choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₄, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical aminoalkyle en C₁-C₄, un radical alcoxy en C₁-C₄, un radical hydroxyalcoxy en C₁-C₄. A titre d'exemple, R₁ peut être dans 20 ce cas choisi parmi un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropyloxy, 2-hydroxyéthoxy.

Le radical onium Z est selon un mode de réalisation particulier un radical de formule (II)



25 dans laquelle

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou

plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C₁-C₆ ou amino, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions carbonyle ;

- 5

• R₄, R₅ et R₆, pris séparément, représentent un radical alkyle en C₁-C₁₅ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyle en C₁-C₄, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyl ;
- 10

• R₄, R₅ et R₆ ensemble, deux à deux, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle saturé carboné à 4, 5, 6 ou 7 chaînons pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle azétidine, un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, le cycle cationique pouvant être substitué par un atome d'halogène, un radical
- 15

hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyl, un radical thio (-SH), un radical thioalkyle (-R-SH) en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino
- 20

mono ou disubstitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyl ;
- 25

• R₇ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle
- 30

en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;

- x est 0 ou 1,

- lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_4 à R_6 ,

5 - lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_4 à R_6 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 4, 5, 6 ou 7 chaînons et D est lié à un atome de carbone du cycle saturé ;

- Y^- est un contre ion.

Dans la formule (II), lorsque x est égal à 0, alors R_4 , R_5 et R_6 séparément sont choisis de préférence parmi un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_4 , un radical carbamoylealkyle en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , ou R_4 avec R_5 forment ensemble un cycle azétidine, un cycle pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R_6 étant choisi dans ce cas
10 parmi un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle mono ou disubstitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 .

20 Lorsque x est égal à 1, alors R_7 est de préférence choisi parmi un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ;
25 R_4 avec R_5 ensemble forment un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R_6 étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono ou
30 disubstituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle

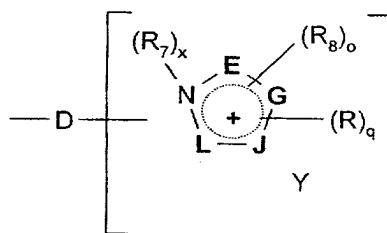


en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ .

Lorsque le radical R₂ correspond à la formule (II), il est de préférence un radical trialkylammonium dont les radicaux alkyles peuvent être substitués.

5 Dans la formule (II), D est de préférence une simple liaison ou une chaîne alkylène en C₁-C₈ pouvant être substituée.

Selon un deuxième mode de réalisation, le radical onium Z correspond à la formule (III)



(III)

10 dans laquelle

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C₁-C₆ ou amino, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions carbonyle ;
- 15 • les sommets E, G, J, L, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle pyrrolique, pyrazolique, imidazolique, triazolique, oxazolique, isooxazolique, thiazolique, isothiazolique,
- 20 • q est un nombre entier compris entre 1 et 4 inclus ;
- o est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclus ;
- q+o est un nombre entier compris entre 2 et 4
- R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical
- 25

thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino mono- ou di- substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; étant entendu que les radicaux R sont portés par un atome de carbone,

5

- R_8 , identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical carbamylalkyle C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 , un radical benzyle ; étant entendu que les radicaux R_8 sont portés par un azote,

10

- R_7 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

15

20

- x est 0 ou 1

25

- lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

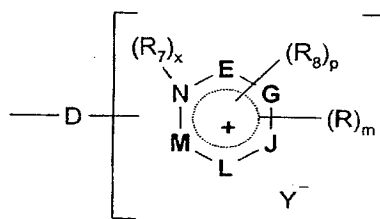
- Y est un contre-ion.

A titre d'exemple, les sommets E, G, J et L peuvent former un cycle pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique, de préférence imidazolique.

30

Parmi les radicaux R_2 de formules (III), on préfère les radicaux dans lesquels x est égal à 0, D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C_1-C_8 pouvant être substituée.

5 Selon un troisième mode de réalisation, le radical onium Z correspond à la formule (IV)



(IV)

dans laquelle :

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C_1-C_{14} , linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C_1-C_6 ou amino, et pouvant comprendre une ou plusieurs fonctions carbonyle ;
- les sommets E, G, J, L et M identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote former un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyraziniques, triaziniques et pyridaziniques ;
- p est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclus ;
- m est un nombre entier compris entre 1 et 5 inclus ;
- $p+m$ est un nombre entier compris entre 2 et 5 ;
- R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou

un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; étant entendu que les radicaux R sont portés par un atome de carbone,

- 5 • R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical carbamylalkyle C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 , un radical benzyle ; étant entendu que les radicaux R_8 sont portés par un azote,

10 • R_7 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

15 • x est 0 ou 1

 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

20 • Y^- représente un contre ion.

25 De préférence, les sommets E,G,J,L et M forment avec l'azote du cycle un cycle pyridinique et pyrimidinique.

Lorsque x est égal à 0 alors R est de préférence choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical

30

monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 et R_8 est choisi parmi un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical carbamylalkyle C_1-C_6 .

5 Lorsque x est égal à 1, R_7 est de préférence choisi parmi un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, un radical carbamoyle ou un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un
10 radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; R est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un
15 radical amino, un radical amino mono- ou di- substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; et R_8 est choisi parmi un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical carbamylalkyle C_1-C_6 .

20 De préférence, R et R_8 sont des atomes d'hydrogène, des radicaux alkyles pouvant être substitués, par exemple par un ou plusieurs radicaux hydroxy, amino, aminoalkyle, alcoxy. R_7 est de préférence un radical alkyle pouvant être substitué.

Selon un mode de réalisation particulier, un seul des groupes R_2 ou R_3 représente Z .

25 Selon un premier mode de réalisation particulier, R_2 est un radical onium Z et R_3 est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical amino, un radical amino mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, un radical carbamoyle ou un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonyle.

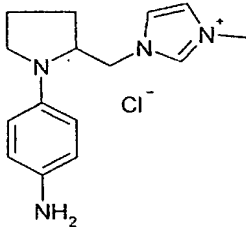
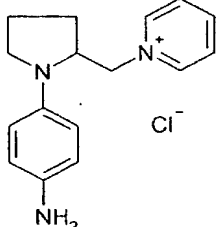
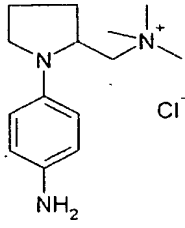
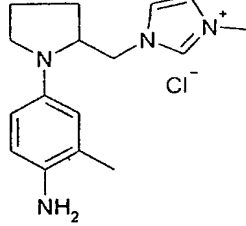
Selon un second mode de réalisation particulier, R_3 est un radical onium Z
30 et R_2 est choisi parmi un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical carbamoyle, un radical mono ou dialkyl(C_1-C_4)carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkyl(C_1-

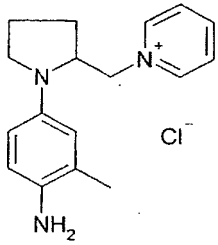
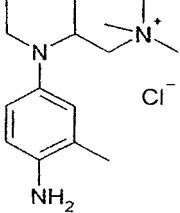
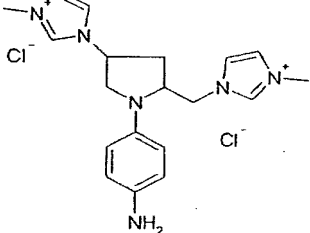
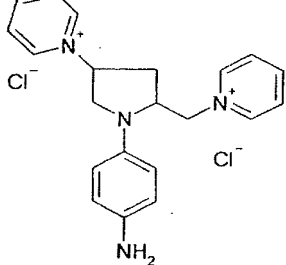
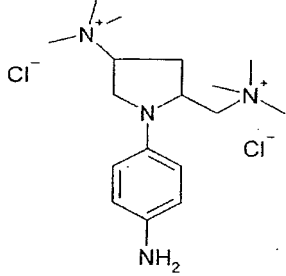
C₄)oxycarbonyle, un radical aminoalkyle en C₁-C₄, un radical aminoalkyle en C₁-C₄ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyle en C₁-C₄.

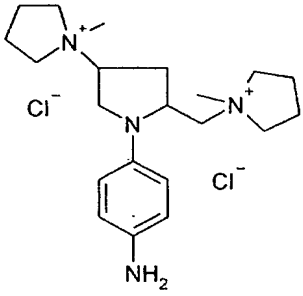
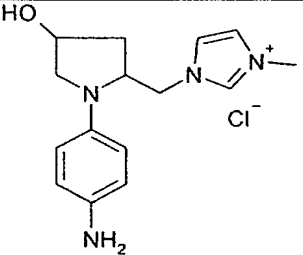
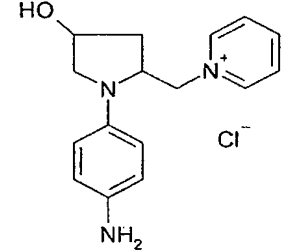
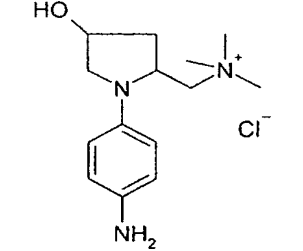
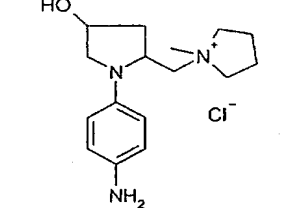
Selon un autre mode de réalisation, R₂ et R₃ sont des radicaux oniums Z.

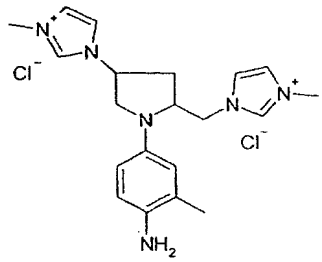
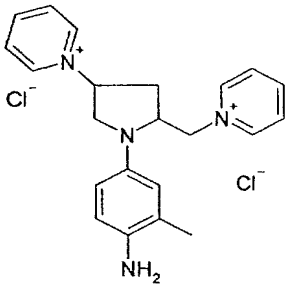
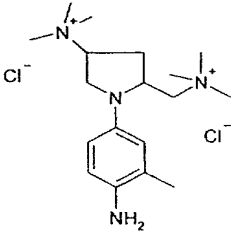
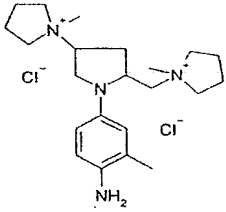
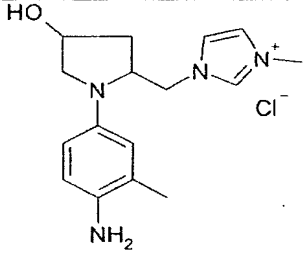
- 5 Dans le cadre de l'invention, le contre ion Y⁻ peut être choisi parmi un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un citrate, un succinate, un tartrate, un lactate, un tosylate, un mésylate, un benzènesulfonate, un acétate, un hydrogènesulfate ou un alkylsulfate en C₁-C₆ tel que par exemple le méthylsulfate, ou l'éthylsulfate.

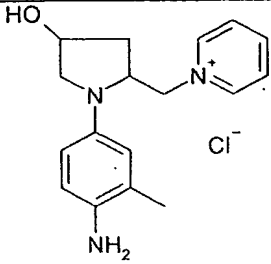
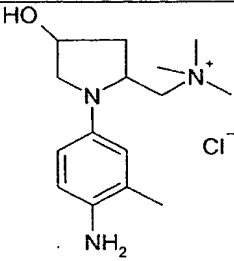
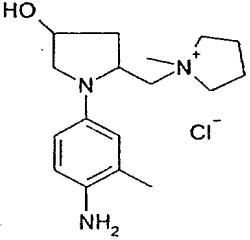
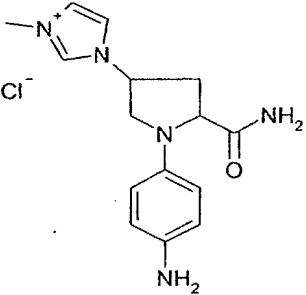
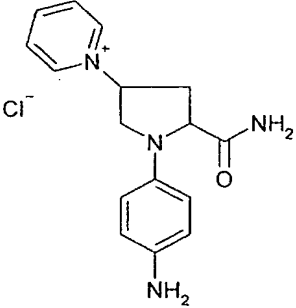
A titre d'exemples de dérivés de formule (I), on peut citer :

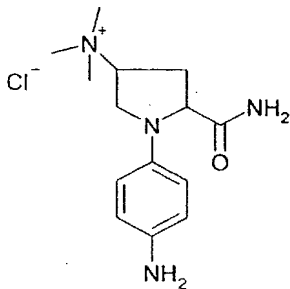
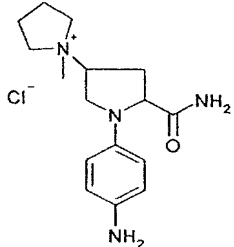
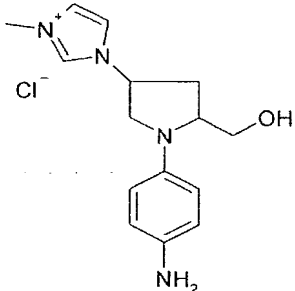
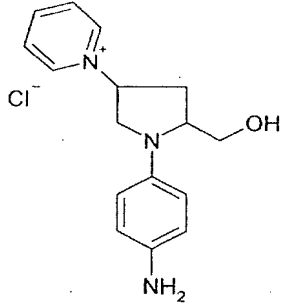
	Chlorure de 1-([1-(4-aminophényl)pyrrolidin-2-yl]méthyl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium
	Chlorure de 1-([1-(4-aminophényl)pyrrolidin-2-yl]méthyl)pyridinium
	Chlorure de [1-(4-aminophényl)pyrrolidin-2-yl]-N,N,N-triméthylméthanaminium
	Chlorure de 1-([1-(4-amino-3-méthylphényl)pyrrolidin-2-yl]méthyl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium

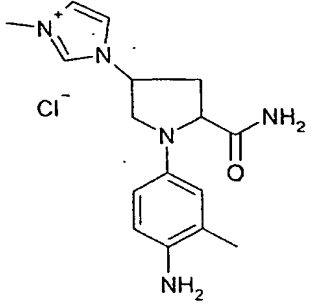
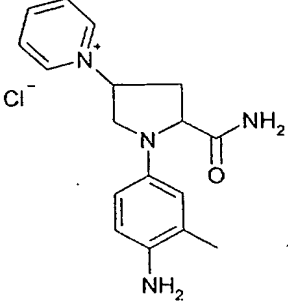
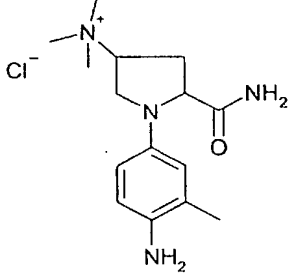
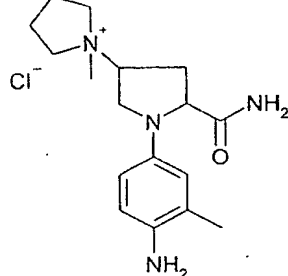
	<p>Chlorure de 1-[[1-(4-amino-3-méthylphényl)pyrrolidin-2-yl]méthyl]pyridinium</p>
	<p>Chlorure de [1-(4-amino-3-méthylphényl)pyrrolidin-2-yl]-N,N,N-triméthylmethanaminium</p>
	<p>Dichlorure de 1-[1-(4-aminophényl)-5-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl] 3-méthyl-1H-imidazol-3-ium</p>
	<p>Dichlorure de 1-[1-(4-aminophényl)-5-(pyridinium-1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl]pyridinium</p>
	<p>Chlorure de 1-(4-aminophényl)-N,N,N-triméthyl-5-[(triméthylammonio)méthyl]pyrrolidin-3-aminium</p>

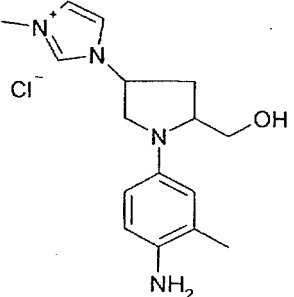
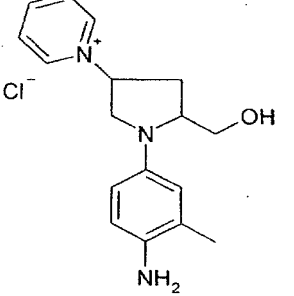
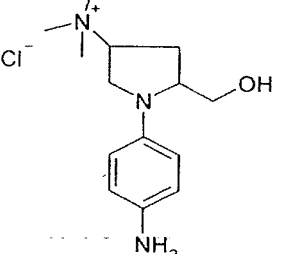
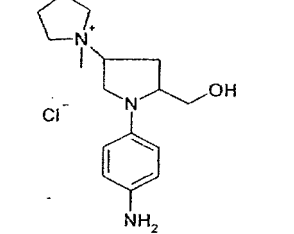
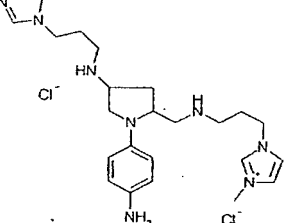
	<p>Dichlorure de 1-[1-(4-aminophényl)-5-(N-méthylpyrrolidinium-1-yl)méthyl]pyrrolidin-3-yl] N-méthylpyrrolidinium</p>
	<p>Chlorure de 1-[[1-(4-aminophényl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]méthyl]-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium</p>
	<p>Chlorure de 1-[[1-(4-aminophényl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]méthyl]pyridinium</p>
	<p>Chlorure de [1-(4-aminophényl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]-N,N,N-triméthylméthanaminium</p>
	<p>Chlorure de 1-[1-(4-Amino-phényl)-4-hydroxy-pyrrolidin-2-ylméthyl]-1méthyl-pyrrolidinium</p>

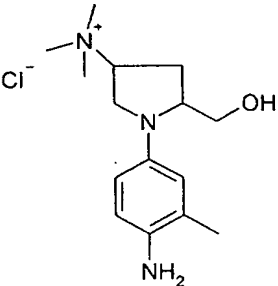
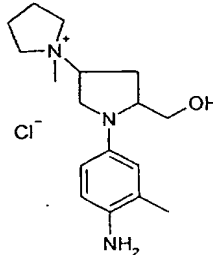
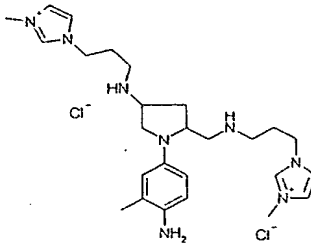
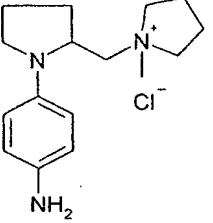
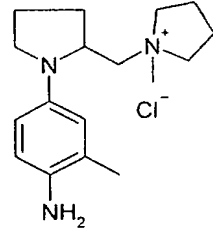
	<p>Dichlorure de 1-[1-(4-amino-3-méthylphényl)-5-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl]-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium</p>
	<p>Dichlorure de 1-[1-(4-amino-3-méthylphényl)-5-(pyridinium-1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl]pyridinium</p>
	<p>Dichlorure de 1-(4-amino-3-méthylphényl)-N,N,N-triméthyl-5-[(triméthylammonio)méthyl]pyrrolidin-3-aminium</p>
	<p>Dichlorure de 1-[1-(4-amino-3-méthylphénylphényl)-5-(Nméthylpyrrilidinium-1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl]Nméthylpyrrilidinium</p>
	<p>Chlorure de 1-[[1-(4-amino-3-méthylphényl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]méthyl]-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium</p>

	<p>Chlorure de 1-[[1-(4-amino-3-méthylphényl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]méthyl]pyridinium</p>
	<p>Chlorure de [1-(4-amino-3-méthylphényl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]-N,N,N-triméthylmethanaminium</p>
	<p>Chlorure de 1-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-hydroxy-pyrrolidin-2-ylméthyl]-1-méthyl-pyrrolidinium</p>
	<p>Chlorure de 1-(4-aminophényl)-4-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)prolinamide</p>
	<p>Chlorure de 1-(4-aminophényl)-4-pyridinium-1-ylprolinamide</p>

	Chlorure de [1-(4-Amino-phényl)-5-carbamoyl-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium
	Chlorure de 1'-(4-Amino-phényl)-5'-carbamoyl-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidinylium
	Chlorure de 1-[1-(4-aminophényl)-5-(hydroxyméthyl)pyrrolidin-3-yl]-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium
	Chlorure de 1-[1-(4-aminophényl)-5-(hydroxyméthyl)pyrrolidin-3-yl]pyridinium

	<p>Chlorure de 1-(4-amino-3-méthylphényl)-4-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)prolinamide</p>
	<p>Chlorure de 1-(4-amino-3-méthylphényl)-4-pyridinium-1-ylprolinamide</p>
	<p>Chlorure de [1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-5-carbamoyl-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium</p>
	<p>Chlorure de 1'-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-5'-carbamoyl-1-méthyl-1,3']bipyrrolidiny-1-ium</p>

	<p>Chlorure de 1-[1-(4-amino-3-méthylphényl)-5-(hydroxyméthyl)pyrrolidin-3-yl]-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium</p>
	<p>Chlorure de 1-[1-(4-amino-3-méthylphényl)-5-(hydroxyméthyl)pyrrolidin-3-yl]pyridinium</p>
	<p>Chlorure de 1-(4-aminophényl)-5-(hydroxyméthyl)-N,N,N-triméthylpyrrolidin-3-aminium</p>
	<p>Chlorure de 1'-(4-Amino-phényl)-5'-hydroxyméthyl-1-méthyl [1,3']bipyrrolidiny-1-ium</p>
	<p>Dichlorure de 1-(3-[[1-(4-aminophényl)-5-({[3-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)propyl]amino}méthyl)pyrrolidin-3-yl]amino}propyl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium</p>

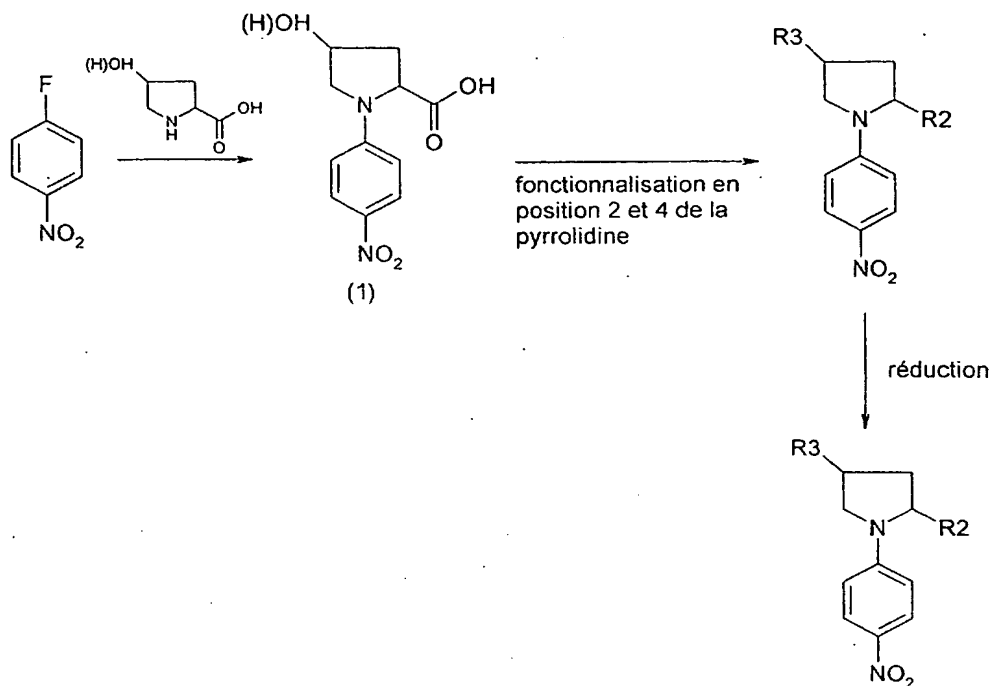
	<p>Chlorure de 1-(4-amino-3-méthylphényl)-5-(hydroxyméthyl)-N,N,N-triméthylpyrrolidin-3-aminium</p>
	<p>Chlorure de 1'-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-5'-hydroxyméthyl-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidiny-1-ium</p>
	<p>Di chlorure de 1-(3-([1-(4-amino-3-méthylphényl)-5-([3-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)propyl]amino)méthyl)pyrrolidin-3-yl]amino)propyl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium</p>
	<p>Chlorure de 1-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-2-ylméthyl]-1-méthyl-pyrrolidinium</p>
	<p>Chlorure de 1-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-2-ylméthyl]-1-méthyl-pyrrolidinium</p>

De préférence, les dérivés de formule (I) sont de préférence choisis parmi les composés suivants : Chlorure de 1-[[1-(4-aminophényl)pyrrolidin-2-yl]méthyl]-3-

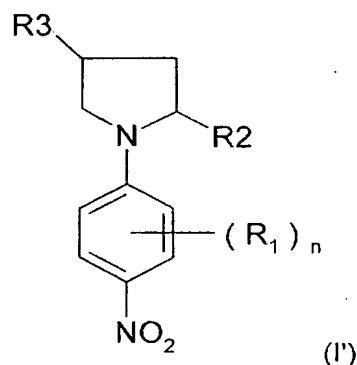


- méthyl-1H-imidazol-3-ium, Chlorure de 1-[[1-(4-aminophényl)pyrrolidin-2-yl]méthyl]pyridinium, Chlorure de [1-(4-aminophényl)pyrrolidin-2-yl]-N,N,N-triméthylmethanaminium, Dichlorure de 1-[1-(4-aminophényl)-5-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl] 3-méthyl-1H-imidazol-3-ium, Chlorure de 1-(4-aminophényl)-N,N,N-triméthyl-5-[(triméthylammonio)méthyl]pyrrolidin-3-aminium, Dichlorure de 1-[1-(4-aminophényl)-5-(pyridinium-1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl]pyridinium, Chlorure de 1-[[1-(4-aminophényl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]méthyl]-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium, Chlorure de 1-[[1-(4-aminophényl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]méthyl]pyridinium, Chlorure de [1-(4-aminophényl)-4-hydroxypyrrolidin-2-yl]-N,N,N-triméthylméthanaminium, chlorure de 1-[1-(4-Amino-phényl)-4-hydroxy-pyrrolidin-2-ylméthyl]-1méthyl-pyrrolidinium, Chlorure de 1-(4-aminophényl)-4-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)prolinamide, Chlorure de 1-(4-aminophényl)-4-pyridinium-1-ylprolinamide, Chlorure de [1-(4-Amino-phényl)-5-carbamoyl-pyrrolidin-3-yl]-triméthylammonium, chlorure de 1'-(4-Amino-phényl)-5'-carbamoyl-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-ium, Chlorure de 1-[1-(4-aminophényl)-5-(hydroxyméthyl)pyrrolidin-3-yl]-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium, chlorure de 1'-(4-Amino-phényl)-5'-hydroxyméthyl-1-méthyl[1,3']bipyrrolidinyl-1-ium, Dichlorure de 1-(3-[[1-(4-aminophényl)-5-({[3-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)propyl]amino}méthyl)pyrrolidin-3-yl]amino}propyl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium, Chlorure de 1-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-2-ylméthyl]-1-méthyl-pyrrolidinium, Dichlorure de 1-[1-(4-aminophényl)-5-(N-méthylpyrrolidin-1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl] N-méthylpyrrolidinium.

Les dérivés de formule (I) peuvent par exemple être obtenus par le procédé de synthèse ci-dessous, le dérivé (1) provenant d'un mode opératoire décrit dans le brevet FR2817478 :



L'invention a aussi pour objet les dérivés nitro de formule (I') suivante



5 dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et n sont tels que définis précédemment

L'invention a aussi pour objet composition pour la teinture des fibres
 kératiniques. La composition tinctoriale de la présente invention comprend, dans un
 milieu approprié pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les cheveux
 humains, à titre de base d'oxydation un dérivé de formule (I) tel que défini
 10 précédemment.

La ou les bases d'oxydation de l'invention sont en général présentent
 chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la
 composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition tinctoriale de l'invention peut contenir un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition de la présente invention peut en outre comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles classiquement utilisées en teinture d'oxydation autres que celles décrites précédemment. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les para-phénylènediamines autres que celles décrites précédemment, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-paraaminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Parmi les para-phénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl para-phénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)

para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2-fluoro para-phénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la

5 2-hydroxyméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl para-phénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) para-phénylènediamine, la N-phényl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy para-phénylènediamine, la

10 N-(β -méthoxyéthyl) para-phénylène-diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl para-phénylènediamine, le 2- β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-phénylènediamines citées ci-dessus, la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la 2-

15 β -hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy para-phénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement

20 préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-

30 aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -

hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido
5 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino
10 pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition
15 décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-
20 pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
25 le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; ainsi que leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

30 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy

2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2750048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition de l'invention sont en général présentent chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

5 D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

10 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique.

15 Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols
20 comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la
25 composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques,
30 amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères

anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des
 5 céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

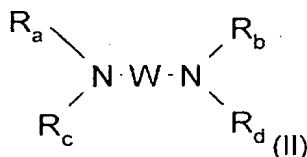
Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées
 10 intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement
 15 utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique,
 20 l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



25

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

5 Le procédé de la présente invention est un procédé dans lequel on applique sur les fibres la composition selon la présente invention telle que définie précédemment, et on révèle la couleur à l'aide d'un agent oxydant. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une
10 composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet
15 agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des
20 fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

25 La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante
30 appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au

moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

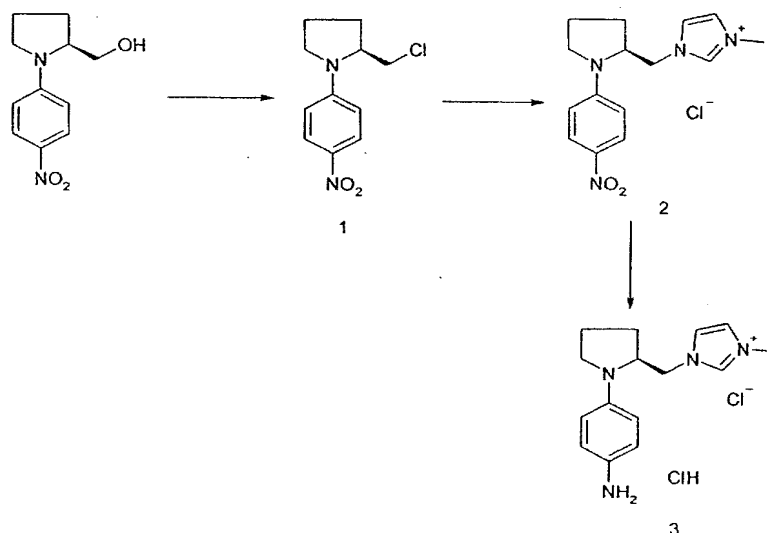
La composition prête à l'emploi qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une
5 teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale de la présente invention définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme une
10 composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

A partir de ce dispositif, il est possible de teindre les fibres kératiniques à partir d'un procédé qui comprend le mélange d'une composition tinctoriale comprenant
15 au moins une base d'oxydation de formule (I) avec un agent oxydant, et l'application du mélange obtenu sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

5



10

15

20

Synthèse du chlorure de 1-Méthyl-3-[1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-2-ylméthyl]-3H-imidazol-1-ium (2)

16,8g (0,07 mole) de 2-Chlorométhyl-1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidine (1), 17,2g (0,21 mole) de méthylimidazole et 70ml de toluène sont chauffés au reflux pendant 9 heures. Le solvant est évaporé et le produit est cristallisé dans l'isopropanol puis séché sous vide. Obtention de 3g de cristaux jaunes (2).

5

RMN ¹H (400MHz-D₂O) ppm 1.93(m, 4H) ; 3.30(m, 1H); 3.60(m, 1H); 3.82(s, 3H); 4.30(m, 2H); 4.45(m, 1H); 6.75(d, 2H) ; 7.71(s, 1H); 7.83(d, 1 H); 8.05(d, 2H); 9.25(s, 1H)

10 Synthèse du chlorure de 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-2-ylméthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; hydrochlorure (3)

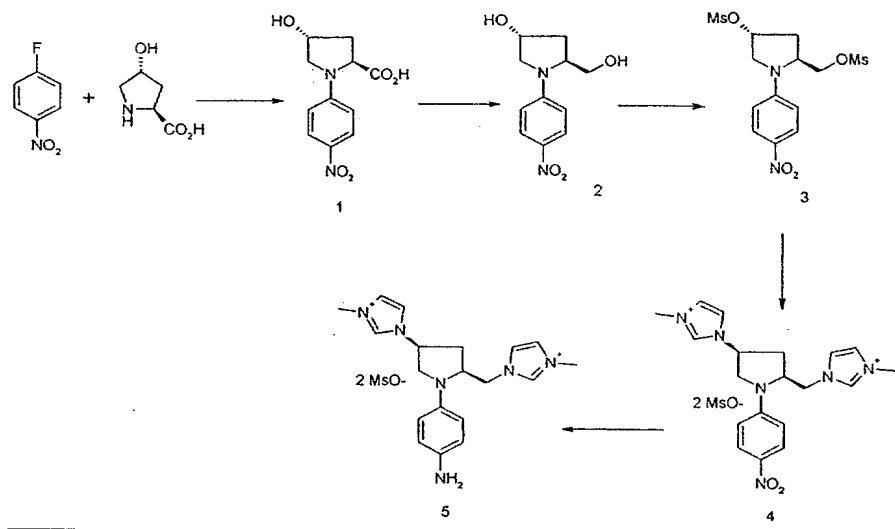
3g (0,093mole) de 1-Méthyl-3-[1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-2-ylméthyl]-3H-imidazol-1-ium (2) en solution dans 350 ml d'éthanol sont hydrogénés en présence de palladium sur charbon sous une pression d'hydrogène de 10 bars à une température de 30°C ;

15 après filtration du catalyseur, le dérivé (3) attendu est isolé sous forme de chlorhydrate. On obtient 2,6g d'une poudre blanche.

RMN ¹H (400MHz-D₂O) ppm 1,66 (m, 1H) ; 1,89 (m, 1H) ; 2,01 (m, 1H) ; 2,13 (m, 1 H) ; 3,17 (m, 1H) ; 3,54 (m, 1H) ; 3,73 (s, 3H) ; 4,23 (dd, 1H) ; 4,33 (m, 1H) ; 4,43 (dd, 20 1H) ; 6,67 (d, 2H) ; 7,21 (d, 2H) ; 7,35 (s, 1H) ; 7,43 (s, 1H) ; 8,59 (s, 1H)

Exemple 2 : Synthèse du dimésylate 1-[1-(4-aminophényl)-5-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium -1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl] 3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (6)

25



Synthèse de l'acide 4-Hydroxy-1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidine-2-carboxylique (1)

- 5 10g (70.9 mmoles) de 4-fluoronitrobenzène, 11.75g (85 mmoles) de carbonate de potassium et 9.3g (70.8 mmoles) de trans-4-hydroxyproline sont agités dans 100ml d'eau distillée. On chauffe à reflux pendant 16 heures. On laisse revenir à température ambiante. Le produit est extrait à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée, séchées sur sulfate de sodium et concentrées sous
- 10 pression réduite. L'huile obtenue est cristallisée dans un mélange acétate d'éthyle/heptane. On obtient une poudre jaune.

RMN 1H (400MHz-DMSO) ppm 1.99-2.30(m, 2H) ; 3.68(m, 1H); 4.46(m, 2H); 5.27(m, 1H); 6.58(d, 2H); 8.07(d, 2H)

15

Synthèse du 5-Hydroxyméthyl-1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidin-3-ol (2)

- 5g (19.8 mmoles) de l'acide 4-Hydroxy-1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidine-2-carboxylique sont agités dans 50ml de THF à 3°C. 60ml(59 mmoles) du complexe borane THF sont ajoutés goutte à goutte. On agite à température ambiante pendant 5 heures. On ajoute
- 20 lentement du méthanol. Le mélange réactionnel est évaporé à sec. Le produit est précipité dans une solution saturée en chlorure de sodium, filtré et séché sous vide. Obtention de 5.33g d'une poudre jaune.

RMN 1H (400MHz-DMSO) ppm 1.95(m, 1H) ; 2.20(m, 1H); 3.14(dd, 1H); 3.44(m, 2H); 3.63(m, 1H); 4.06(m, 1H); 4.51(m, 1H); 4.87(m, 1H); 5.12(m, 1H); 6.69(d, 2H); 8.04(d, 2H).

5

Synthèse de l'ester de 4-méthanesulfonyloxy-1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidin-2-ylméthyl méthane sulfonique(3)

3g (12.6 mmoles) de 5-Hydroxymethyl-1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidin-3-ol et 4.6ml (37.8 mmoles) de triéthylamine sont agités dans 20 ml de THF à 5°C. On ajoute lentement
10 2.54ml (32.8 mmoles) de chlorure de mésyle. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 6 heures. Le produit est précipité dans de l'eau glacée et cristallisé dans le méthanol. Obtention de 1.7g de poudre jaune.

RMN 1H (400MHz-DMSO) ppm 3.15(s, 3H) ; 3.28(s, 3H); 3.14(dd, 1H); 3.70(m, 1H);
15 4.90(m, 1H); 4.28-4.40(m, 2H); 4.59(m, 1H); 5.49(m, 1H); 6.87(d, 2H); 8.10(d, 2H).

Synthèse du dimésylate 1-[1-(4-nitrophényl)-5-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium -1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl] 3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (4)

1.7g (4.3 mmoles) de l'ester 4-méthanesulfonyloxy-1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidin-2-ylméthyl méthane sulfonique (3) sont chauffés dans 15ml de N-méthylimidazole à
20 90°C pendant 25 heures. Le mélange réactionnel est refroidi. L'huile obtenue est reprise dans l'acétate d'éthyle et purifiée par HPLC préparative.

Synthèse du dimésylate 1-[1-(4-aminophényl)-5-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium -1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl] 3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (5)

Après réduction au zinc/ acide acétique on obtient 1-[1-(4-aminophényl)-5-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium -1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl] 3-méthyl-1H-imidazol-3-ium

Masse ESI+ : m/2z=169[M]

30

Exemples de teinture**EXEMPLES 1 A 5 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN**

Exemples	1	2	3	4	5
chlorure de 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-2-ylméthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; hydrochlorure (base)	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mole	-
dimésylate 1-[1-(4-aminophényl)-5-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium -1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl] 3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (base)	-	-	-	-	10 ⁻³ mole
2-(2,4-Diamino-phénoxy)-éthanol, dichlorhydrate (coupleur)	10 ⁻³ mole	-	-	-	10 ⁻³ mole
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate (coupleur)	-	10 ⁻³ mole	-	-	-
3,6-Diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole (coupleur)	-	-	10 ⁻³ mole	-	-
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)	-	-	-	10 ⁻³ mole	-
Support de teinture (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

5

(*) Support de teinture (1) pH 9,5

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
NH ₄ Cl	4,32 g
Ammoniaque à 20% de NH ₃	2,94 g

Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 9,5.

- Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

Exemples	1	2	3	4	5
Nuance observée	Bleu violet	Violet bleu	Rouge violet chromatique	violet	Gris

EXEMPLES 6 A 10 DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes :

Exemples	6	7	8	9	10
chlorure de 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-2-ylméthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; hydrochlorure (base)	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole	-
dimésylate 1-[1-(4-aminophényl)-5-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-ylméthyl)pyrrolidin-3-yl] 3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (base)	-	-	-	-	10^{-3} mole
2-(2,4-Diamino-phénoxy)-éthanol, dichlorhydrate (coupleur)	10^{-3} mole	-	-	-	10^{-3} mole
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate (coupleur)	-	10^{-3} mole	-	-	-
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)	-	-	10^{-3} mole	-	-
3,6-Diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole (coupleur)	-	-	-	10^{-3} mole	-
Support de teinture (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

5 (*) Support de teinture (2) pH 7

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
Na ₂ HPO ₄	0,28 g
KH ₂ PO ₄	0,46 g

Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 7.

- 5 Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

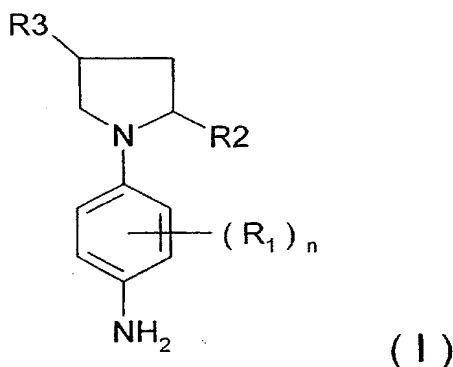
Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

Exemples	6	7	8	9	10
Nuance observée	Bleu violet	Violet bleu	violet	Violet rouge	gris

REVENDICATIONS

1. Dérivés de paraphénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinyle de formule (I) et leurs sels d'addition

5



(I)

dans laquelle

- 10
- n est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R_1 peuvent être identiques ou différents,
 - R_1 représente un atome d'halogène ; un radical onium Z ; une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_6 , aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, pouvant contenir un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre ou un groupement SO_2 ,

15

 - la chaîne hydrocarbonée pouvant être substituée par un radical hydroxyle, un radical alkyl(C_1-C_4)oxy, un radical amino ou un radical mono ou dialkyl(C_1-C_4)amino; le radical R_1 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso,
 - R_2 représente un radical onium Z ; un radical carboxyle, un radical alkyl(C_1-C_4)carboxyle, un radical carbamoyle, un radical (alkyl ou dialkyl)(C_1-C_4) carbamoyle,

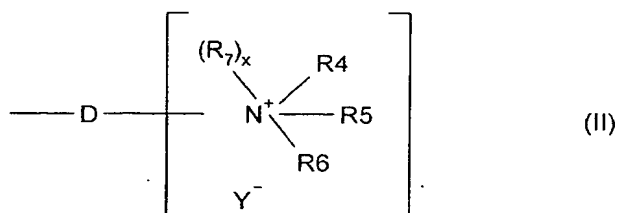
20

 - un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical alkyle en C_1-C_6 pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alkyl(C_1-C_4)oxy, amino, mono- ou di-alkyl(C_1-C_4)amino, thiol, alkyl(C_1-C_4)sulfonique ou halogène, un radical alkyle en C_1-C_6 pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux carboxylique, alkyl(C_1-C_4)carbonyle, alkyl(C_1-C_4)oxycarbonyle, carbamoyle, mono- ou di-alkyl(C_1-

25

C₄)carbamoyle ; un ou plusieurs hétérocycliques azoté, oxygéné et/ou soufré, saturé et/ou insaturé à 4, 5, 6 ou 7 atomes

- R₃ représente un radical onium Z ; un atome d'hydrogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyl(C₁-C₄)oxy ; un radical amino ; un radical mono- ou di-alkyl(C₁-C₄)amino ; un radical thiol, un radical carboxyle ; un radical alkyl(C₁-C₄)carboxyle ; un radical carbamoyle ; un radical (alkyl ou dialkyl)(C₁-C₄) carbamoyle ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyle en C₁-C₆ pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alkyl(C₁-C₄)oxy, amino, mono- ou di-alkyl(C₁-C₄)amino, thiol, alkyl(C₁-C₄)sulfonique ou halogène ; un radical alkyle en C₁-C₆ pouvant être insaturé, substitué par un ou plusieurs radicaux carboxylique, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)oxycarbonyle, carbamoyle, mono- ou di-alkyl(C₁-C₆)carbamoyle, par un ou plusieurs hétérocycliques azoté, oxygéné et/ou soufré, saturé et/ou insaturé à 4, 5, 6 ou 7 atomes ; un hétérocyclique azoté, oxygéné et/ou soufré, saturé et/ou insaturé à 4, 5, 6 ou 7 atomes,
- avec la condition qu'au moins un des groupes R₂ et R₃ représente un radical Z.
2. Dérivés selon la revendication 1 dans lesquels n est égal à 0 ou 1.
 3. Dérivés selon la revendication 1 ou 2 dans lesquels R₁ est choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₄, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical aminoalkyle en C₁-C₄, un radical alcoxy en C₁-C₄, un radical hydroxyalcoxy en C₁-C₄.
 4. Dérivés selon la revendication 3 dans lesquels R₁ est choisi parmi les radicaux méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy.
 5. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels le radical onium Z correspond à la formule (II)



dans laquelle

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène,

le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C₁-C₆ ou amino, et pouvant comprendre une ou plusieurs fonctions carbonyle ;

- 5

• R₄, R₅ et R₆, pris séparément, représentent un radical alkyle en C₁-C₁₅ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyle en C₁-C₄, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N alkyl(C₁-C₆)carbamoylalkyle en C₁-C₆.
- 10

• R₄, R₅ et R₆ ensemble, deux à deux, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle saturé carboné à 4, 5, 6 ou 7 chaînons pouvant contenir

15

un ou plusieurs hétéroatomes, le cycle cationique pouvant être substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, un radical

20

thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle;
- 25

• R₇ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un

30

radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-

C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ;
un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

- x est 0 ou 1,

- lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant
les radicaux R_4 à R_6 ,

- lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_4 à R_6 forment conjointement avec
l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 4, 5, 6 ou 7
chaînon et D est lié à un atome de carbone du cycle saturé ;

- Y est un contre ion.

6. Dérivés selon la revendication 5 dans lesquels x est égal à 0, et R_4 , R_5 et
 R_6 séparément sont choisis parmi un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical
monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical
alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_4 , un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-
 C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , ou R_4 avec R_5 forment ensemble un cycle azétidine,
pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R_6 étant choisi dans ce cas parmi un
radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical
polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en
 C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-
 C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6
; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en
 C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-
 C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 .

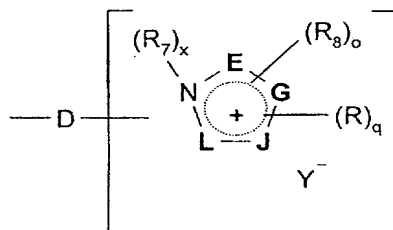
7. Dérivés selon la revendication 5 dans lesquels x est égal à 1, R_7 est
choisi parmi un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un
radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical
aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C_1-C_6),
alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle
en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-
 C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-
alkyl(C_1-C_6)carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; R_4 avec R_5 ensemble forment un cycle azétidine
pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R_6 étant choisi dans ce cas parmi un
radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical

polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 .

8. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lesquels le radical onium Z est un trialkylammonium.

9. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lesquels D est une simple liaison ou une chaîne alkylène en C_1-C_8 pouvant être substituée.

10. Dérivés de paraphénylènediamine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels le radical onium Z correspond à la formule (III)



(III)

dans laquelle

- 15 • D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C_1-C_{14} , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C_1-C_6 ou amino, et pouvant comprendre une ou plusieurs fonctions carbonyle;
- 20 • les sommets E, G, J, L, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle pyrrolique, pyrazolique, imidazolique, triazolique, oxazolique, isooxazolique, thiazolique, isothiazolique,
- q est un nombre entier compris entre 1 et 4 inclus ;
- 25 • o est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclus ;
- q+o est un nombre entier compris entre 2 et 4

- 5

10

• R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino mono ou di substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; étant entendu que les radicaux R sont portés par un atome de carbone,
- 15

• R₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamoylalkyle C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆, un radical benzyle ; étant entendu que les radicaux R₈ sont portés par un azote,
- 20

• R₇ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;

25
- x est 0 ou 1

 - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

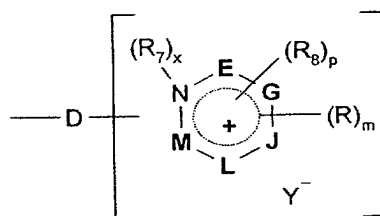
30
- Y⁻ est un contre-ion.

11. Dérivés selon la revendication 10 dans lesquels les sommets E, G, J et L forment un cycle pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

5 12. Dérivés selon la revendication 11 dans lesquels les sommets E, G, J et L forment un cycle imidazolique.

13. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 dans lesquels x est égal à 0, D est une simple liaison ou une chaîne alkylène en C₁-C₈ pouvant être substituée.

10 14. Dérivés de paraphénylènediamine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels le radical onium Z correspond à la formule (IV)



(IV)

dans laquelle :

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C₁-C₆ ou amino, et pouvant comprendre une ou plusieurs fonctions carbonyle;
- les sommets E, G, J, L et M identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote et forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyraziniques, triaziniques et pyridaziniques,
- p est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclus ;
- m est un nombre entier compris entre 1 et 5 inclus ;
- p+m est un nombre entier compris entre 2 et 5 ;
- R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical

carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou

5 un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; étant entendu que les radicaux R sont portés par un atome de carbone,

- R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un

10 radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical carbamylalkyle C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 , un radical benzyle ; étant entendu que les radicaux R_8 sont portés par un azote,

- R_7 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ;

15 un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un

20 radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

- x est 0 ou 1

25 - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- Y⁻ représente un contre ion.

15. Dérivés selon la revendication 14 dans lesquels les sommets E, G, J, L et

30 M avec l'azote du cycle forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques.

16. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 10 à 15 dans lesquels x est égal à 0 et R est choisi parmi un atome hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ et R₈ est choisi parmi un atome hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamylalkyle C₁-C₆.

17. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 10 à 15 dans lequel x est égal à 1, R₇ est choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, un radical carbamoyle ou un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; R est choisi parmi un atome hydrogène , un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical amino, un radical amino mono- ou di- substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; et R₈ est choisi parmi un atome hydrogène , un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamoylalkyle C₁-C₆.

18. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 10 à 17 dans lesquels R et R₈ sont des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyles pouvant être substitués et R₇ est un radical alkyle pouvant être substitué

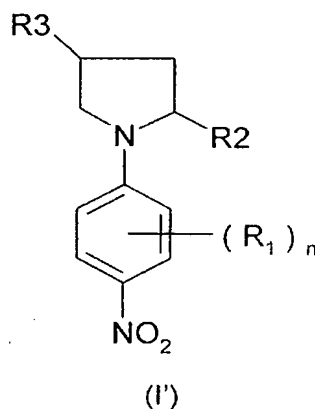
19. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels R₂ est un radical onium Z et R₃ est choisi parmi un atome d'hydrogène

20. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans lesquels R_2 est un radical onium Z et R_3 est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical amino, un radical amino mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, un radical carbamoyle ou un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonyle

5 **21.** Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans lesquels R_3 est un radical onium Z et R_2 est choisi parmi un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical carbamoyle, un radical mono ou dialkyl(C_1-C_4)carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkyl(C_1-C_4)oxycarbonyle, un radical aminoalkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyle en C_1-C_4 .

22. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans lesquels R_2 et R_3 sont des radicaux oniums Z.

23. Dérivés nitrophénylène de formule (I')



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et n sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 22.

24. Composition tinctoriale comprenant à titre de base d'oxydation au moins un dérivé paraphénylènediamine de formule (I), tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.

25. Composition selon la revendication 24 comprenant de plus un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 24 ou 25 comprenant une base d'oxydation additionnelle autre que les bases d'oxydation de formule (I) choisie parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines,



les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

5 **27.** Composition selon l'une quelconque des revendications 24 à 26 dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

28. Composition selon la revendication 27 dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

10 **29.** Composition selon l'une quelconque des revendications 24 à 28 comprenant de plus un milieu cosmétique approprié à la teinture des fibres kératiniques humaines.

30. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 24 à 29 en présence d'un agent oxydant pendant un
15 temps suffisant pour développer la coloration désirée.

31. Procédé selon la revendication 30 dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

20 **32.** Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 24 à 29 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

33. Utilisation de la composition définie aux revendications 24 à 29 pour la teinture de fibres kératiniques.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° J.. / J..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA03102/BN/MF	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0303873	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle disubstitué et porteur d'un radical cationique et utilisation de ces dérivés pour la coloration de fibres kératiniques			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		RAMOS	
Prénoms		Laure	
Adresse	Rue	79 Bd du Maréchal JOFFRE	
	Code postal et ville	92340	BOURG LAREINE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SABELLE	
Prénoms		Stéphane	
Adresse	Rue	5, Rue de la Harpe	
	Code postal et ville	75005	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 01 Juillet 2003 Murielle FEVRIER			

**FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.
1300 I STREET, N.W.
WASHINGTON, D.C. 20005**

**NEW U.S. PATENT APPLICATION
FILING DATE: MARCH 29, 2004
INVENTORS: LAURE RAMOS ET AL.
ATTY. DOCKET NO.: 05725.1292-00000**